УДК 539.182

ОЦЕНКА АМПЛИТУД И ВЕРОЯТНОСТЕЙ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В АТОМАХ НА ОСНОВЕ МНОГОЧАСТИЧНОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

В.А. Килин, Р.Ю. Килин

Томский политехнический университет
E-mail: vak@tpu.ru

Излагается подход к получению приближенных формул для оценки амплитуд и вероятностей многоэлектронных переходов в атомах. Приближенные формулы получены на основе точных, в рамках определенного порядка теории возмущений, выражений и физически обосновываются. Подход позволяет не только сравнительно просто оценивать вероятности переходов и сечения процессов, но и открывает возможность выявлять доминирующие физические механизмы переходов. Рассматриваются приближения встряски, резонанса в непрерывном спектре, резонанса в дискретном спектре, неортогональных орбиталей.

Введение

В работе [1] изложен единый методологический подход к теоретическому расчету спектральных характеристик многоэлектронных атомов с учетом корреляционных взаимодействий, основанный на применении нестационарной многочастичной теории возмущений (ТВ) в представлении вторичного квантования и квантовой теории углового момента. Проведение таких расчетов, особенно в случае сложных многоэлектронных переходов, требует определенного уровня квалификации в области теории атома и наличия соответствующего программного обеспечения. Предлагаемый в настоящей работе подход к получению приближенных формул для амплитуд и вероятностей многоэлектронных переходов в атомах и полученные результаты позволяют исследователю сравнительно просто и достоверно оценивать эти физические характеристики, основываясь на данных экспериментов и результатах расчетов других авторов. Подход дает возможность выявлять основные физические механизмы наблюдаемых переходов, что немаловажно для правильной трактовки экспериментальных данных и понимания физики многоэлектронных процессов. Приближенные формулы основаны на точных, в рамках определенного порядка ТВ, выражениях для амплитуд переходов. Приближения связаны с учетом в амплитудах лишь некоторых слагаемых, дающих основной вклад, и имеют определенное физическое обоснование.

Модельные оценки амплитуд и вероятностей переходов

В некоторых случаях вклады отдельных промежуточных одноэлектронных состояний k в точную, в рамках определенного порядка ТВ, амплитуду перехода значительно превосходят вклады других виртуальных состояний. Поэтому они могут быть использованы для приближенной оценки вероятности перехода. При этом упрощения, связанные с учетом в амплитуде лишь некоторых слагаемых, имеют физическое обоснование.

Нижеприводимые модельне оценки – резонанс в непрерывном спектре, резонанс в дискретном спектре, приближение неортогональных орбиталей, приближение встряски – показаны на примере трехэлектронного Оже-перехода (СО-перехода) $i_1 i_2 \to f_1 f_2 f_3 + q$ между начальным состоянием Φ_i с двумя вакансиями i_1 и i_2 и конечным Φ_{fq} с тремя вакансиями f_1, f_2, f_3 и электроном e_q в непрерывном спектре, рассмотренного в [1]. Выражения для парциальных амплитуд переходов этого вида и соответствующие им фейнмановские диаграммы приведены в [1].

1. Резонанс в непрерывном спектре (континууме)

Это приближение справедливо, если переход наиболее вероятно осуществляется по двухступенчатой "траектории" через некоторое промежуточное состояние $k=k_0>F$ непрерывного спектра, при котором энергетический знаменатель E_{klmn} какой-либо парциальной амплитуды обращается в нуль. Пусть такая ситуация имеет место в ($k=k_0$), рис. 1.

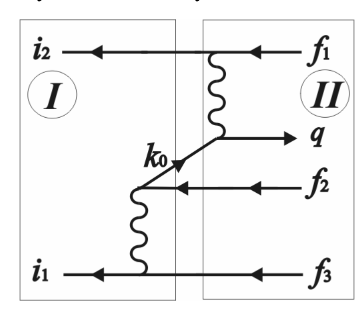


Рис. 1. *Резонанс в непрерывном спектре (континууме)*

На рисунке видно, что действительно имеет место двухступенчатая "траектория" перехода $i_1 i_2 \to f_1 f_2 f_3 + q$: (I) обычный Оже-распад $i_1 \to f_2 f_3 + k_0$ вакансии i_1, в котором испускается промежуточный Оже-электрон k_0; заполнение вакансии i_2 электроном из оболочки f_2, и (II) передача, за счет кулоновского взаимодействия, дополнительной энергии промежуточному Оже-электрону k_0, переводящая его в состояние q.

Пусть при этом мнимая часть $\mathrm{Im} M_4^{(1)} = -\pi \langle k_0 i_1 | \hat{u} | f_2 f_3 \rangle \langle i_2 q | \hat{u} | f_1 k_0 \rangle$ доминирует над вкладами всех остальных промежуточных состояний. Тогда вероятность перехода $i_1 i_2 \to f_1 f_2 f_3 + e_q$ может быть оценена следующим образом:

$$\Gamma \cong \Gamma_A^{i_1} \left| \pi \left\langle i_2 q \left| u \right| f_1 k_0 \right\rangle \right|^2, \qquad (1)$$

где $\Gamma_A^{i_1}$ – вероятность Оже-перехода $i_1 \to f_2 f_3 + k_0$, в котором испущен промежуточный Оже-электрон k_0 с энергией $\varepsilon_{k_0} \approx \varepsilon_{f_2} + \varepsilon_{f_3} - \varepsilon_{i_2}$. Второй сомножитель описывает уничтожение электрон-дырочной пары (k_0, i_2) и порождение пары (e_q, f_1), когда Оже-электрон приобретает дополнительную энергию $\Delta\varepsilon_q \approx \varepsilon_{k_0} + \varepsilon_{f_1} - \varepsilon_{i_1}$.

2. Резонанс в дискретном спектре

Приближение справедливо, если начальное состояние лежит близко по энергии к какому-либо промежуточному состоянию $k = \bar{k} \leq F$ дискретного спектра и, следовательно, эти состояния могут сильно смешиваться. При этом энергетический знаменатель E_{klmn} какой-либо парциальной амплитуды становится мал или даже обращается в нуль, что приводит к значительному превосходству вклада указанного состояния в полную амплитуду перехода. Пусть, например, такая ситуация имеет место в $M_1^{(1)}(k = \bar{k} \leq F)$, рис. 2.

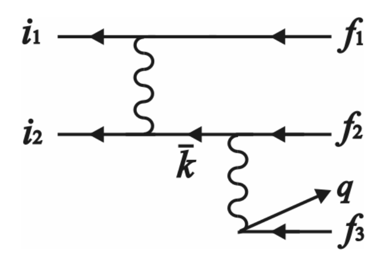


Рис. 2. *Резонанс в дискретном спектре*

Тогда возможна следующая оценка амплитуды:

$$M_1^{(1)}(\bar{k}) = \sum_k \frac{\langle \bar{k} q | \hat{u} | f_2 f_3 \rangle \langle i_1 i_2 | \hat{u} | f_1 \bar{k} \rangle}{\Delta\varepsilon},$$

где $\Delta\varepsilon \approx \varepsilon_{i_1} + \varepsilon_{i_2} - \varepsilon_{f_1} - \varepsilon_{\bar{k}}$ есть малая величина. В этом случае начальное состояние $\Psi_i^{(0)}$ с двумя вакансиями i_1 и i_2 и промежуточное состояние $\Psi_{f_1\bar{k}}^{(0)}$ с двумя вакансиями f_1 и $\bar{k}$ являются почти вырожденными и, следовательно, могут смешиваться, так что реальное состояние описывается их линейной комбинацией $\tilde{\Psi}_i = c_1 \Psi_i^{(0)} + c_2 \Psi_{f_1\bar{k}}^{(0)}$. Смешивание будет сильным $(c_1 \approx c_2)$, если велик матричный элемент взаимодействия этих состояний, $\langle i_1 i_2 | u | f_1 \bar{k} \rangle \approx \varepsilon$. Поскольку $\langle \Psi_{fq}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle = 0$, а матричный элемент $\langle \Psi_{fq}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{f_1\bar{k}}^{(0)} \rangle = \langle \bar{k} q | u | f_2 f_3 \rangle \neq 0$ описывает амплитуду обычного Оже-распада вакансии $\bar{k}$, $\bar{k} \to f_2 f_3 + q$, вероятность трехэлектронного Оже-распада сильно смешанного состояния будет определяться, в основном, вероятностью Оже-распада $\bar{k} \to f_2 f_3 + q$ в присутствии дополнительной вакансии f_1.

Таким образом, в рассматриваемом случае вероятность перехода $i_1 i_2 \to f_2 f_3 + q$ можно оценить как

$$\Gamma \cong \Gamma_A^{\bar{k}} \left| \frac{\langle i_1 i_2 | u | f_1 \bar{k} \rangle}{\Delta\varepsilon + i\Gamma_{\bar{k}}/2} \right|^2, \qquad (2)$$

где величина $\Delta\varepsilon$ называется дефектом резонанса, а $\Gamma_A^{\bar{k}}$ – ширина промежуточного состояния $\bar{k}$ относительно Оже-распада $\bar{k} \to f_2 f_3 + q$, учет которой необходим в случае точного или почти точного вырождения начального и промежуточного состояний. Второй сомножитель в (2) отвечает за степень смешивания состояний.

3. Приближение неортогональных орбиталей

Возможен случай, когда вклады некоторых промежуточных состояний в амплитуду перехода значительно превосходят вклады других промежуточных состояний из-за больших значений кулоновских матричных элементов, входящих в числитель парциальных амплитуд. Таковыми обычно являются матричные элементы, содержащие две и более одинаковые радиальные одноэлектронные волновые функции.

Можно, например, ожидать, что матричные элементы $\langle i_1 i_2 | u | f_1 i_2 \rangle$ и $\langle f_{2,3} i_1 | u | f_{2,3} f_1 \rangle$, содержащиеся в парциальных амплитудах $M_1^{(1)}$ при $k = i_2$ (рис. 3, *а*), $M_5^{(1)}$ при $k = f_3$ (рис. 3, *б*) и $M_6^{(1)}$ при $k = f_2$ (рис. 3, *в*) являются большими.

Рассмотрим их сумму, пренебрегая остальными промежуточными состояниями и парциальными амплитудами.

$$M^{(1)} \approx \langle i_2 q | u | f_2 f_3 \rangle \times$$
$$\times \frac{\langle i_1 f_2 | u | f_1 f_2 \rangle + \langle f_3 i_1 | u | f_3 f_1 \rangle + \langle i_1 i_2 | u | f_1 i_2 \rangle}{\varepsilon_{i_1} - \varepsilon_{f_1}},$$

в которой первый сомножитель описывает амплитуду Оже-перехода $i_2 \to f_2 f_3 + q$, а второй можно представить в виде

$$\frac{\langle i_1 | F^{(f_2, f_3)} - F^{(i_2)} | f_1 \rangle}{\varepsilon_{i_1} - \varepsilon_{f_1}}.$$

Как видно из определения, $F^{(f_2, f_3)}$ и $F^{(i_2)}$ представляют поправки к самосогласованному полю атома, связанные с отсутствием электрона i_2 в начальном состоянии и электронов f_2 и f_3 – в конечном. Действительно, рассмотрим одноэлектронные состояния $\tilde{i}_1$ и $\tilde{f}_1$, удовлетворяющие уравнениям Хартри-Фока

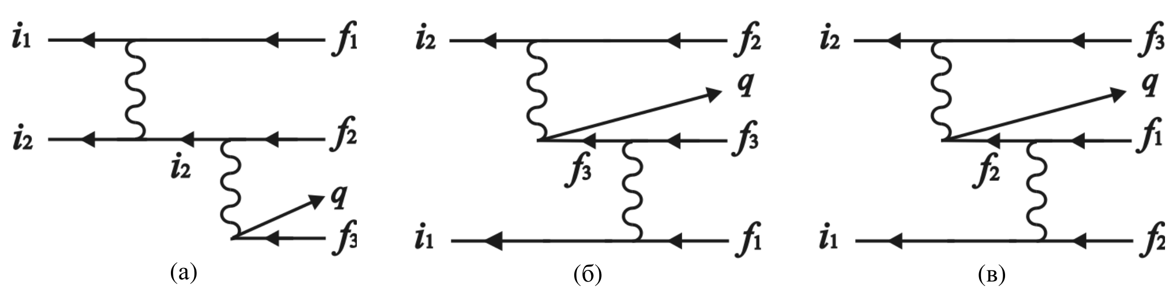


Рис. 3. *Приближение неортогональных орбиталей*

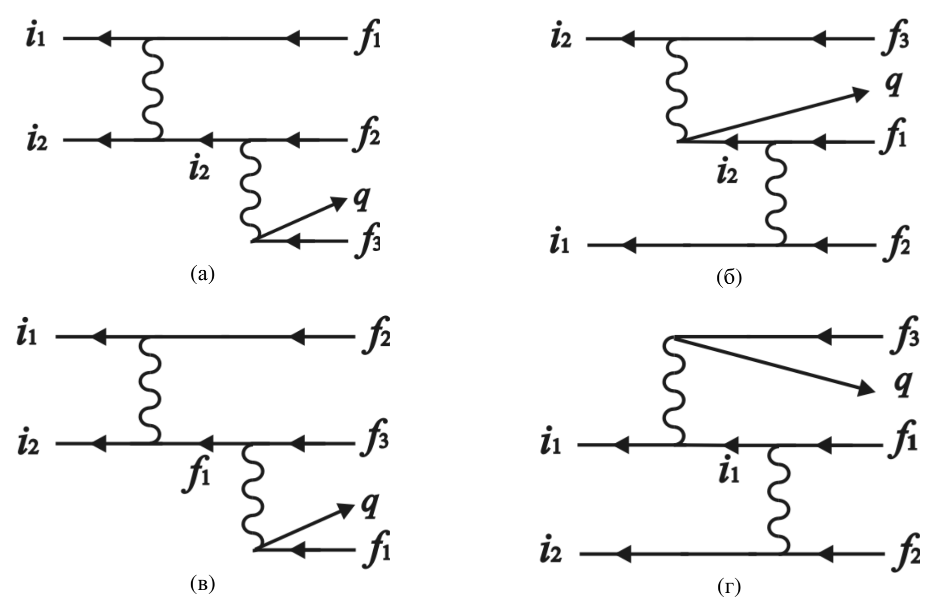


Рис. 4. *Диаграммы приближения "встряски"*

$$H_{i_2}^{(HF)}\left|\tilde{i}_1\right\rangle=\varepsilon_{\tilde{i}_1}\left|\tilde{i}_1\right\rangle,\quad H_{f_2f_3}^{(HF)}\left|\tilde{f}_1\right\rangle=\varepsilon_{f_2f_3}\left|\tilde{f}_1\right\rangle,$$

в которых гамильтонианы $H_{i_2}^{(\mathrm{HF})}$ и $H_{f_2f_3}^{(\mathrm{HF})}$ не содержат состояния i_2 и f_2, f_3, соответственно. Тогда

$$\frac{\left\langle i_1\left|F^{(f_2,f_3)}-F^{(i_2)}\right|f_1\right\rangle}{\varepsilon_{i_1}-\varepsilon_{f_1}}\approx\frac{\left\langle\tilde{i}_1\left|H_{i_2}^{(HF)}-H_{f_2f_3}^{(HF)}\right|\tilde{f}_1\right\rangle}{\varepsilon_{\tilde{i}_1}-\varepsilon_{\tilde{f}_1}}\approx\left\langle\tilde{i}_1\middle|\tilde{f}_1\right\rangle,$$

где $\langle\tilde{i}_1|\tilde{f}_1\rangle$ есть интеграл перекрывания между одноэлектронными волновыми функциями $\tilde{i}_1$ и $\tilde{f}_1$, рассчитанными в самосогласованном поле атома с вакансией i_2 или вакансиями f_2 и f_3, соответственно.

Таким образом, вероятность перехода $i_1i_2\to f_1f_2f_3+q$ можно оценить по формуле

$$\Gamma\cong\Gamma_A^{i_2}\left|\left\langle\tilde{i}_1\middle|\tilde{f}_1\right\rangle\right|^2,\qquad(3)$$

где $\Gamma_A^{i_2}$ – вероятность Оже-перехода $i_2\to f_2f_3+e_q$. Выражение (3) соответствует приближению неортогональных орбиталей [2].

4. Приближение "встряски"

Можно заметить, что большие значения кулоновских матричных элементов могут содержаться, например, в парциальных амплитудах $M_1^{(1)}$ при $k=f_2$ (рис. 4, *а*), $M_6^{(1)}$ при $k=i_2$ (рис. 4, *б*), $M_2^{(1)}$ при $k=f_1$ (рис. 4, *в*) и $M_9^{(1)}$ при $k=i_1$ (рис. 4, *г*).

Оценим вклад этих промежуточных состояний, пренебрегая вкладами всех остальных. Выполняя преобразования, аналогичные сделанным в предыдущем разделе, нетрудно получить следующее выражение:

$$M^{(1)}\approx\left\langle i_1i_2\left|u\right|f_1f_2\right\rangle\left\langle\breve{q}\middle|\breve{f}_3\right\rangle,$$

$$\left\langle\breve{q}\middle\|\breve{f}_3\right\rangle=\frac{\left\langle q\left|F^{(f_1)}+F^{(f_2)}-F^{(i_1)}-F^{(i_2)}\right|f_3\right\rangle}{\varepsilon_q-\varepsilon_{f_3}},$$

где $\langle\breve{q}|\breve{f}_3\rangle$ есть интеграл перекрывания между одноэлектронными волновыми функциями $\breve{q}$ и $\breve{f}_3$, рассчитанными в поле атома с вакансиями i_1, i_2 и f_1, f_2, соответственно. Выражение описывает изменение самосогласованного поля атома при заполнении вакансий i_1, i_2 электронами из оболочек f_1, f_2. Это позволяет рассматривать переход происходящим в два этапа: на первом этапе с амплитудой вероятности $\langle i_1i_2|u|f_1f_2\rangle$ заполняются обе начальные вакансии i_1 и i_2 двумя электронами из оболочек f_1 и f_2, сильно меняя атомное поле; высвободившаяся на первом этапе энергия затрачивается на "стряхивание" третьего электрона из оболочки f_3 за счет внезапного изменения самосогласованного поля атома (иона).

Таким образом, в приближении внезапного возмущения [3], или "встряски" получается следующая оценка вероятности перехода $i_1i_2\to f_1f_2f_3+q$:

$$\Gamma\cong2\pi\left|\left\langle i_1i_2\left|u\right|f_1f_2\right\rangle\right|^2\left|\left\langle\breve{q}\middle|\breve{f}_3\right\rangle\right|^2.\qquad(4)$$

Поскольку интеграл перекрывания $\langle\breve{q}|\breve{f}_3\rangle$ между волновыми функциями дискретного и непрерывного спектра пропорционален величине $(\varepsilon_q-\varepsilon_{f_3})^{-1}$, механизм встряски может давать существенный вклад в вероятность таких переходов, в которых испускается достаточно медленный электрон. Этот вывод был неоднократно подтвержден нашими расчетами [4–13] и работами других авторов.

Заключение

Аналогичным образом, анализируя вклады различных промежуточных состояний, можно получать приближенные формулы для оценки вероятностей корреляционных переходов других типов, таких как двойные Оже-переходы [4–6], сателлитные корреляционные Оже-переходы [7], двойная автоионизация [8], автоионизация двукратно возбужденных состояний [9], корреляционные радиационные переходы [10], трехэлектронные радиационные переходы [11], двойная фотоионизация [12], тройная фотоионизация [6].

Однако, при оценивании вероятностей и сечений переходов по приближенным формулам типа

(1–4) важно иметь в виду следующие два обстоятельства. Во-первых, каждый из четырех рассмотренных механизмов может реализоваться при более, чем одном наборе соответствующих одноэлектронных состояний. Это не означает, что вероятность перехода будет равна сумме вероятностей из-за наличия интерференционных слагаемых, $\left|\sum_{\alpha} M_{\alpha}^{(1)}\right|^2 \neq \sum_{\alpha}\left|M_{\alpha}^{(1)}\right|^2$. Последние могут либо существенно уменьшить результирующую вероятность, если частные значения оценочных амплитуд $M_{\alpha}^{(1)}$ имеют противоположные знаки, либо наоборот – увеличить, если амплитуды одного знака. Во-вторых, в совокупности вкладов в полную амплитуду могут оказаться слагаемые, отвечающие разным из рассмотренных модельных механизмов. И в этом случае интерференция различных парциальных каналов может существенно уменьшить или увеличить вероятность перехода.

В обоих случаях уже нельзя, строго говоря, приписывать переходу тот или иной механизм в качестве доминирующего – требуется учет всех корреляционных взаимодействий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Килин В.А. Методика расчета амплитуд и вероятностей переходов в атомах с учетом корреляций в рамках многочастичной нестационарной теории возмущений // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 6. – С. 6–11.
2. Купляускис З.Й., Купляускене Ф.В., Тутлис В.И. Об изучении возбужденных состояний атомов с использованием неортогональных радиальных орбиталей // Известия вузов. Физика. – 1981. – № 3. – С. 7–11.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. – М.: Наука, 1974. – 752 с.
4. Килин В.А., Ли И.С. Двойной Оже-распад в рамках МТВ // Известия вузов. Физика. – 1989. – № 7. – С. 78–82.
5. Carlson T.A., Krause M.O. Experimental Evidence for Double Electron Emission in an Auger Process // Phys. Rev. Lett. – 1965. – V. 14. – № 11. – P. 390–392.
6. Kilin V.A., Ehresmann A., Vollveiler F., Schartner K.-H., Schmoranzer H. Perturbation theory study of triple photoionization. I. Two-step approximations in triple photoionization of Kr in the exciting photon energy region of KrI 3d^9 np resonances (90 eV-100 eV) // J. Phys. B.: Atom. Mol. Opt. Phys. – 1997. – V. 30. – № 24. – P. 5715–5727.
7. Kilin V.A., Lee I.S. Participator-spectator-vacancy satellites in Auger spectra. Probabilities and angular distribution // Proc. of XXII EGAS, Uppsala, Sweden, 1990. – P. 629–631.
8. Amusia M.Ya., Kilin V.A., Ehresmann A., Schmoranzer H., Schartner K.-H. Double-autoionization decay of resonantly excited single-electron state // J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys. – 1993. – V. 26. – № 26. – P. 1281–1300.
9. Kilin V.A., Ehresmann A., Schmoranzer H., Schartner K.-H. Indirect observation of new three electron Auger transitions by PIFS // Abstracts IV ECAMP, Riga, Latvia, 1992. – P. 167.
10. Kilin V.A., Kharlova A.N., Ehresmann A., Schmoranzer H., Schartner K.-H. Competition between non-correlative visible and correlative fluorescence transitions in KrIII // J. Phys. B.: Atom. Mol. Opt. Phys. – 1995 – V. 28. – № 22. – P. 4723–4732.
11. Ehresmann A., Kilin V.A., Chernysheva L.V., Schmoranzer H., Amusia M.Ya., Schartner K.-H. Three-electron radiative transitions // J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys. – 1993. – V. 26. – № 5. – P. L97–L102.
12. Carter S. L., Kelly H.P. Double photoionization of neon and argon// Phys. Rev. A. – 1977. – V. 16. – № 4. – P. 1525–1534.

УДК 621.314